

PUB-NO: DE003838968A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3838968 A1

TITLE: Composite based on carbon fibres as
reinforcing skeleton and a metallic matrix as filler, and process
for producing it

PUBN-DATE: July 27, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MEYER, GUNDOLF DIPL PHYS DR

COUNTRY

CH

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ASEA BROWN BOVERI

COUNTRY

CH

APPL-NO: DE03838968

APPL-DATE: November 18, 1988

PRIORITY-DATA: CH00022988A (January 22, 1988)

INT-CL (IPC): B32B005/08, B32B015/14 , C22C001/09

EUR-CL (EPC): C22C001/09 ; C22C001/09, H01L023/492 , C04B030/02

US-CL-CURRENT: 257/E23.03

ABSTRACT:

A composite consists of a reinforcing skeleton of carbon fibres
(1) and a
metallic matrix of an active solder as filler and has a coefficient
of thermal
expansion of at most $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, a thermal conductivity of at
least 200 W/mK
and an electrical conductivity of at least 10×10^6 ($\Omega \text{ m}$)⁻¹.
The
active solder is based on Cu and/or Ag or Au and/or Ni with additions

of Ti,
Zr, Cr and V. The volume fraction of the metallic matrix is 20 to
70%. The
fatigue limit is at least 200 MPa. <IMAGE>

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3838968 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 38 968.1
㉔ Anmeldetag: 18. 11. 88
㉕ Offenlegungstag: 27. 7. 89

㉙ Int. Cl. 4:
C22 C 1/09
B 32 B 15/14
B 32 B 5/08

Behörden Eigentum

DE 3838968 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
22.01.88 CH 229/88

⑦1 Anmelder:
Asea Brown Boveri AG, Baden, Aargau, CH

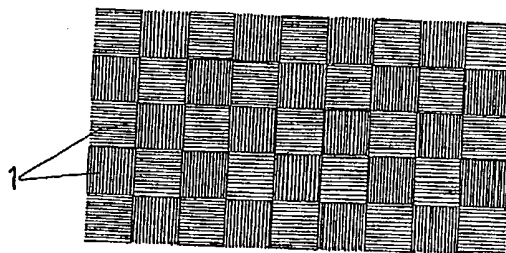
⑦4 Vertreter:
Rupprecht, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6242 Kronberg

⑦2 Erfinder:
Meyer, Gundolf, Dipl.-Phys. Dr., Birmenstorf, CH

⑤4 **Verbundwerkstoff auf der Basis von Kohlenstoff-Fasern als Bewehrungsgerüst und einer metallischen Matrix als Füllstoff und Verfahren zu dessen Herstellung**

Verbundwerkstoff, bestehend aus einem Bewehrungsgerüst aus Kohlenstoff-Fasern (1) und einer metallischen Matrix aus einem Aktivlot als Füllstoff, mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von höchstens $4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, einer Wärmeleitfähigkeit von mindestens 200 W/mK und einer elektrischen Leitfähigkeit von mindestens $10 \cdot 10^6 (\Omega \text{ m})^{-1}$. Aktivlot auf der Basis von Cu und/oder Ag oder Au und/oder Ni mit Zusätzen von Ti, Zr, Cr, V. Volumenanteil der metallischen Matrix 20 bis 70%. Wechselfestigkeit mindestens 200 MPa.

Fig.1



DE 3838968 A1

Beschreibung

Verbundwerkstoff auf der Basis von Kohlenstoff-Fasern als Bewehrungsgerüst und einer metallischen Matrix als Füllstoff und Verfahren zu dessen Herstellung.

Technisches Gebiet

Elektrisch und thermisch hoch beanspruchte Leistungshalbleiter-Bauelemente auf der Basis von dotiertem Silizium. Bei größeren Abmessungen stellt sich nach wie vor die Problematik des Stromübergangs und der Wärmeabfuhr zwischen dem eigentlichen Halbleiterbauelement und seinem Verbindungselement, der Unterlage (Substrat), welche die Stromzufuhr (Kontaktierung) bewerkstelligt.

Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung einer geeigneten, ausdehnungsarmen Unterlage für ein Halbleiterbauelement, das den physikalischen Eigenschaften des Siliziums Rechnung trägt und eine einwandfreie stoff- und kraftschlüssige Verbindung mit diesem gestattet.

Insbesondere betrifft sie einen Verbundwerkstoff auf der Basis von Kohlenstoff-Fasern als Bewehrungsgerüst und einer metallischen Matrix als Füllstoff, mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von höchstens $4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, einer Wärmeleitfähigkeit von mindestens 200 W/mK und einer elektrischen Leitfähigkeit von mindestens $10 \cdot 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Stand der Technik

Am Stromübergang zwischen dem eigentlichen, aus dotiertem Silizium bestehenden Halbleiterbauelement und seiner Unterlage ergeben sich zahlreiche Probleme, welche vor allem mit dem niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Siliziums zusammenhängen. Es müssen die Bedingungen guter elektrischer Leitfähigkeit, guten Wärmeübergangs und geringer thermisch bedingter Spannungen sowie Thermoschockunempfindlichkeit (Wechseltestbeständigkeit) erfüllt werden. Dies führt zunächst einmal zu der Forderung nach einem ausdehnungsarmen Substrat, da der Wärmeausdehnungskoeffizient des Siliziums nur $2,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ beträgt.

Zur Lösung der genannten Probleme sind eine Reihe von Verbundwerkstoffen vorgeschlagen worden. Zum Stand der Technik können unter anderem die nachfolgenden Veröffentlichungen herangezogen werden:

- Prospektblatt von metalimphy, Paris 28. 2. 1983.
- M. Weickmann, G.E. Reppel, G. Hausch: Coppermolybdenum Based Powder Composite as Support-Material for Power Semiconductors and Integrated Circuits, Tagungsbericht, Quelle unbekannt.
- K. Kuniya, H. Arakawa, T. Kanei and T. Yasuda: IEEE Trans. Comp., Hybr. and Manuf. Techn. Vol. CHMT-6 No. 4 Dez. 1983, 467: Development of Copper-Carbon Fiber Composite for Electrodes of Power Semiconductor Devices.
- R.O. Carlson, H.H. Glascock II, H.F. Webster and C.A. Neugebauer: Thermal Expansion Mismatch in Electronic Packaging.

Die vorgeschlagenen Lösungen befriedigen nicht und sind für zahlreiche Anwendungsfälle, insbesondere bei großen Kontaktflächen zwischen Halbleiterbauelement und Substrat nicht zu gebrauchen. Der laminare Verbund Kupfer/Invar-Legierung hat eine zu niedrige transversale Wärmeleitfähigkeit, so daß die Wärmeabfuhr nicht in genügendem Maß gewährleistet ist. Das aus Kupfer- und Molybdänkristallen bestehende Gemenge hat einen zu hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten (ca. das 4fache desjenigen von Silizium). Der durch heißisostatisches Pressen von zuvor verkippten Kohlenstoff-Fasern erzeugte Verbundwerkstoff scheint sich nicht durchgesetzt zu haben. Der Grund dürfte im teuren und schwierigen Herstellungsverfahren und vor allem in der ungenügenden Haftung zwischen Kupfer und Kohlenstoff liegen. Die Benetzbarkeit von Kohlenstoff mit Kupfer ist erwiesenermaßen sehr schlecht. Der Vorschlag, die Verbindung zwischen kompaktem Halbleiterelement und kompakter Unterlage über eine Vielzahl von parallelen Leitern kleinen Querschnitts, welche sich individuell bewegen können (sog. "strukturierte Kupfer-Matrix" aus parallelen Drähten), zu bewerkstelligen, ist aufwendig und stellt technisch keine befriedigende Lösung dar.

Es besteht daher ein großes Bedürfnis nach Weiterentwicklung und Verbesserung von Unterlagen (Substraten) von hochbelasteten Halbleiterbauelementen.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Verbundwerkstoff auf der Basis von Kohlenstoff-Fasern als Bewehrungsgerüst und einer metallischen Matrix als Füllstoff sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung anzugeben, wobei der Verbundwerkstoff eine Wärmeleitfähigkeit von mindestens 200 W/mK und eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens $10 \cdot 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$ sowie einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von höchstens $4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aufweisen soll. Der Verbundwerkstoff soll sich ferner durch ein kostengünstiges und einfaches Verfahren herstellen lassen, das präzise und reproduzierbare Resultate bezüglich der physikalischen Eigenschaften gewährleistet.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß im eingangs erwähnten Verbundwerkstoff die Matrix aus einem Aktivlot auf der Basis von Cu und/oder Ag mit weiteren Zusätzen von Ti, Zr, Cr, V besteht.

Die Aufgabe wird ferner dadurch gelöst, daß im eingangs erwähnten Verfahren Kohlenstoff-Faserbündel von 20 bis $200 \mu\text{m}$ Durchmesser zu einem Aggregat verarbeitet werden und daß letzteres mit einem Aktivlot auf der Basis von Au oder Ni oder Cu und/oder Ag mit weiteren Zusätzen von Ti, Zr, Cr, V getränkt und auf

Raumtemperatur abgekühlt wird.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben. Dabei zeigt

Fig. 1 ein Gewebe aus kreuzweise angeordneten Bändern paralleler Kohlenstoff-Faserbündel,

Fig. 2 ein einfädiges Gewebe aus kreuzweise angeordneten Kohlenstoff-Faserbündeln,

Fig. 3 ein scheibenförmiges Gewebe aus spiralförmig und radial angeordneten Kohlenstoff-Faserbündeln.

In Fig. 1 ist ein Gewebe aus Kohlenstoff-Fasern dargestellt, das aus Bändern aufgebaut ist, deren Faserbündel jeweils parallel angeordnet sind. Die Bänder 1 sind kreuzweise angeordnet und gegenseitig ineinander verflochten. An den Kanten des Gewebes ist keine Randbefestigung vorhanden.

Fig. 2 bezieht sich auf ein Gewebe kreuzweise angeordneter Kohlenstoff-Faserbündel. Das Gewebe 2 ist einfädig und ähnlich wie ein gewöhnliches Tuch ("Schuß" und "Kette") aufgebaut. An den Webkanten ist allseitig eine Randbefestigung vorhanden.

In Fig. 3 ist ein scheibenförmiges Gewebe aus Kohlenstoff-Faserbündeln dargestellt. 3 sind spiralförmig in einer Ebene angeordnete Kohlenstoff-Faserbündel. Sie werden von den radial angeordneten Bündeln 4 zusammengehalten. An der Außenkante ist somit eine Randbefestigung vorhanden.

Ausführungsbeispiel 1

Siehe Fig. 1

Als Bewehrungsgerüst wurde ein Stapel eines Gewebes aus Kohlenstoff-Faserbündeln verwendet. Das Ausgangsmaterial bestand aus einem Gewebe kreuzweise angeordneter Bänder 1 von ca. 0,2 mm Dicke und 3 mm Breite. Die Kohlenstoff-Faserbündel hatten einen Durchmesser von 100 µm, die Einzelfasern einen solchen von 2 µm. Der Stapel wurde aus zahlreichen Gewebeschichten aufgebaut und war insgesamt 2 mm hoch, 40 mm breit und 60 mm lang. Er wurde mit einem Aktivlot auf Cu-Basis getränkt, das folgende Zusammensetzung hatte:

Cu = 70 Gew.-%
Sn = 20 Gew.-%
Ti = 10 Gew.-%

Zu diesem Zweck wurde das bei ca. 900°C schmelzende Aktivlot im Vakuumofen auf 1000°C erhitzt und unter Vakuum vergossen. Dank der hohen Kohlenstoffaffinität des Titans wurde eine gute durchdringende Benetzung und somit eine einwandfreie Bindung zwischen Kohlenstoff-Fasern und metallischer Matrix erzielt.

Nach der Abkühlung wurde das Werkstück allseitig mechanisch glatt bearbeitet und seine physikalischen Eigenschaften gemessen. Dabei konnten folgende Werte festgestellt werden:

Mittlere Wärmeleitfähigkeit = 250 W/mK
Elektrische Leitfähigkeit = $12 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$
Mittlerer Wärmeausdehnungskoeffizient = $3,5 \cdot 10^{-6}/^\circ C$

Ausführungsbeispiel 2

Siehe Fig. 2

Als Bewehrungsgerüst wurde ein Stapel eines Gewebes aus Kohlenstoff-Faserbündeln verwendet. Das Ausgangsmaterial bestand aus einem einfädigen Gewebe aus kreuzweise angeordneten Kohlenstoff-Faserbündeln 2 von ca. 0,15 mm Durchmesser. Die einzelnen Gewebeschichten waren quadratisch und hatten eine Seitenlänge von 50 mm. Der gesamte Stapel wurde aus zahlreichen Gewebeschichten aufgebaut und war insgesamt 1 mm hoch, 50 mm breit und 50 mm lang. Er wurde mit einem Aktivlot auf Ag-Basis getränkt, das folgende Zusammensetzung hatte:

Ag = 70 Gew.-%
Cu = 25 Gew.-%
Ti = 5 Gew.-%

Das Aktivlot stellte eine nahezu eutektische Legierung mit einem Schmelzpunkt von ca. 750°C dar. Es wurde im Vakuumofen auf 900°C erhitzt und unter Vakuum vergossen. Dank der verhältnismäßig tiefen Schmelztemperatur und der ca. 150°C betragenden Überhitzung sowie der guten Benetzbarkeit des Aktivlotes floß letzteres einwandfrei um die Kohlenstoff-Fasern. Es wurde eine innige Bindung zwischen Bewehrungsgerüst und Metallmatrix erzielt.

Nach Abkühlung und allseitiger mechanischer Bearbeitung des Werkstücks wurden seine physikalischen Eigenschaften wie folgt gemessen:

Mittlere Wärmeleitfähigkeit	= 240 W/mK
Elektrische Leitfähigkeit	= $15 \cdot 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$
Mittlerer Wärmeausdehnungskoeffizient	= $3,8 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$

5

Ausführungsbeispiel 3

Siehe Fig. 3

- 10 Als Bewehrungsgerüst wurde ein Stapel zahlreicher Schichten eines spiralförmig angeordneten Kohlenstoff-Faserbündels verwendet. Das Ausgangsmaterial bestand aus Rondellen spiralförmig angeordneter Kohlenstoff-Faserbündel 3, welche mit radial angeordneten Faserbündeln 4 zusammengehalten und verstärkt waren. Die Rondellen hatten eine Dicke von 0,25 mm und einen Durchmesser von 60 mm. Die Kohlenstoff-Faserbündel hatten einen Durchmesser von 125 μm , die Einzelfasern einen solchen von 3 μm . Zwischen die Rondellen wurden
 15 0,15 mm dicke Folien aus dem Aktivlot gelegt, so daß der Stapel 2 mm hoch war und einen Durchmesser von 60 mm aufwies. Das Aktivlot auf Au-Basis hatte folgende Zusammensetzung:

	Au = 70 Gew.-%
	Ni = 22 Gew.-%
20	Zr = 8 Gew.-%

- Das Aktivlot hatte einen Schmelzpunkt von ca. 980°C. Der Stapel wurde im Schutzgasofen unter Argonatmosphäre und unter einer Gewichtsbelastung von 10 kg auf 1100°C erhitzt. Die Bindung mit dem Bewehrungsgerüst war ausgezeichnet. Nach der Abkühlung wurde das Werkstück allseitig mechanisch glatt bearbeitet. Die gemessenen physikalischen Eigenschaften ergaben sich wie folgt:

	Mittlere Wärmeleitfähigkeit	= 210 W/mK
	Elektrische Leitfähigkeit	= $12 \cdot 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$
30	Mittlerer Wärmeausdehnungskoeffizient	= $2,5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$

- Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Der Verbundwerkstoff hat einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von höchstens $4 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, eine Wärmeleitfähigkeit von mindestens 200 W/mK und eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens $10 \cdot 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$.

- Das die Matrix bildende Aktivlot ist auf der Basis von Cu und/oder Ag aufgebaut und weist weitere Zusätze von Ti, Zr, Cr, V auf. Der Volumenanteil der metallischen Matrix beträgt 20 bis 70%. Die Wechselfestigkeit des Werkstoffs beträgt mindestens 200 MPa. Der Anteil von Ti in der Matrix (Cu und/oder Ag) beträgt vorteilhafterweise 1 bis 25 Gew.-%. Die Matrix besteht vorzugsweise aus Cu, dem 5 bis 25 Gew.-% Sn und 5 bis 15 Gew.-% Ti zulegiert sind.

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff auf der Basis von Kohlenstoff-Fasern als Bewehrungsgerüst und einer metallischen Matrix als Füllstoff, mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von höchstens $4 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, einer Wärmeleitfähigkeit von mindestens 200 W/mK und einer elektrischen Leitfähigkeit von mindestens $10 \cdot 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus einem Aktivlot auf der Basis von Au oder Ni oder Cu und/oder Ag mit weiteren Zusätzen von Ti, Zr, Cr, V besteht.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenanteil der metallischen Matrix 20 bis 70% beträgt und daß deren Wechselfestigkeit mindestens 200 MPa ist.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ein Aktivlot auf der Basis von Cu und Ag ist, welches 1 bis 25 Gew.-% Ti enthält.
4. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ein Aktivlot auf der Basis von Cu ist, welches 5 bis 25 Gew.-% Sn und 5 bis 15 Gew.-% Ti enthält.
5. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ein Aktivlot auf der Basis von Au und/oder Ni ist, welches 5 bis 15 Gew.-% Ti oder Zr enthält.
6. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von höchstens $4 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, einer Wärmeleitfähigkeit von mindestens 200 W/mK und einer elektrischen Leitfähigkeit von mindestens $10 \cdot 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$ auf der Basis von Kohlenstoff-Fasern als Bewehrungsgerüst und einer metallischen Matrix als Füllstoff, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenstoff-Faserbündel von 20 bis 200 μm Durchmesser zu einem Aggregat verarbeitet werden und daß letzteres mit einem Aktivlot auf der Basis von Cu und/oder Ag mit weiteren Zusätzen von Ti, Zr, Cr, V getränkt und auf Raumtemperatur abgekühlt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Aggregat von Kohlenstoff-Faserbündeln aus einem Stapel planparalleler oder gekreuzter Schichten oder einem Gewebe mit oder ohne Randbefestigung besteht.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Aggregat von Kohlenstoff-Faserbündeln aus spiralförmig gewickelten, mit Radialfaser verstärkten, schneckenartig angeordneten Fasern besteht.

- Leerseite -

Nummer:
Int. Cl. 4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

Fla. : 11 : 11
38 38 968
C 22 C 1/09
18. November 1988
27. Juli 1989

3838968

1/1

11*

Fig.1

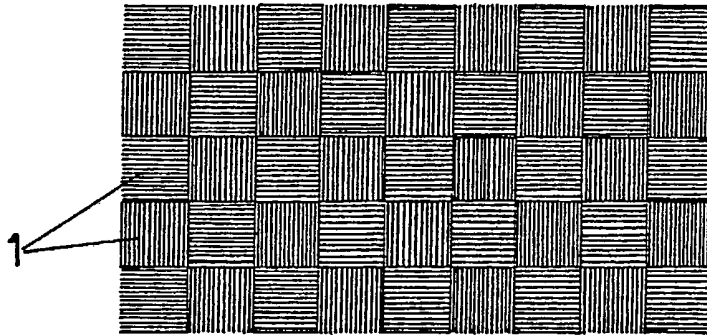


Fig.2

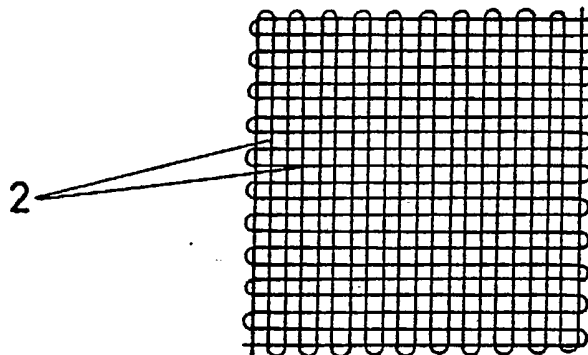
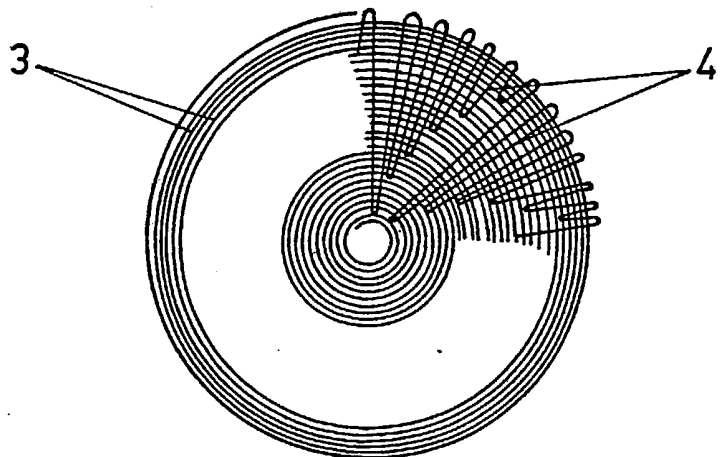


Fig.3



908 830/561

88/